

# 室内空気中の揮発性化合物実態調査（その2：GC/MS法）

重岡昌代<sup>1</sup>・臼井暁子<sup>1</sup>・山崎誠<sup>1</sup>

## VOCs concentration of newly built houses in Fukuoka (Part 2:GC/MS method)

Masayo SHIGEOKA , Akiko USUI  
and Makoto YAMASAKI

### Summary

Twenty four hours sampling of the room air in the newly built houses were performed by the pump method with activated carbon. One hundred sixteen kinds of VOCs(Volatile Organic Compounds) substances were measured in simultaneous analysis by the solvent extraction-GC/MS method. At one house, the 1,4-Dichlorobenzene was detected 2.5 times of the criteria of Ministry of Health, Labour and Welfare JAPAN 2.5 times .

TVOC concentration was detected from 1.2 times to 2.4 times of provisional guideline at three houses. VOC concentration had the large difference among four new houses. More detailed examination is required in consideration of the construction material or difference in living way of lives.

**Key Words** : 室内空気 Indoor Air , 揮発性有機化合物 Volatile Organic Compound ,  
総揮発性有機化合物 Total Volatile Organic Compound ,  
暫定指針値 Provisional Guideline

### はじめに

「室内空気中の揮発性化合物実態調査（その1：HPLC法）」でアルデヒド、ケトン類の調査結果を報告したが、本報ではその他の揮発性有機化合物（以下 VOC という）及びアルデヒド、ケトン類を含む総揮発性有機化合物（以下 TVOC という）について報告する。本研究の一部は国立医薬品食品衛生研究所他全国自治体の衛生環境研究機関と共同で行った。共同研究の目的は大別して二つあり、第一に溶媒抽出-GC/MS 法の一斉分析でいくつの物質が定量可能であるか、第二に厚生労働省が定める TVOC 暫定指針値の妥当性を検討することであった。今回、共同研究の目的に加え、測定結果から各住宅の特徴と VOC の関係について若干の知見を得たので報告する。

### 調査方法

調査対象住宅及び調査期間は、前報のとおりである。また調査した住宅の属性、部屋の属性及び各住宅の調査時の状況をそれぞれ前報中の Table1, 2, 3 に示す。

#### 1. 測定対象物質

国立医薬品食品衛生研究所から提供された VOC 標準品 126 物質中（異性体含む）、溶媒ピークや隣接するピークと重なった n-Hexane, 2-Methylhexane, 3-Methylhexane, n-Heptane, 3-Methylpentane, 2,4-Dimethylpentane, Methylcyclopentane, Cyclopentane, 2-Methyl-1-propanol, Dimethoxymethane を除く 116 物質しか定量出来なかった。従って、116 物質を測定対象とした。

1.福岡市保健環境研究所 環境科学部門

2. 試料採取方法

平成 13 年度厚生科学研究資料<sup>1)</sup>に基づく方法．試料採取はシグマアルドリッチジャパン(株)製 ORBO91L を試料捕集管として用い、100mL/min で 24 時間ポンプ吸引した．同時に自記温湿度計で温度、湿度を記録し、捕集中の平均温湿度を求めた．

GC/MS 注入量 1.0 μL

スプリット比 1:20

昇温条件 40 (10min) 3 /min 140

5 /min 200 (36min)

注入口温度 250

検出器温度 250

検出法 SIM 検出法

3. 分析条件

試料作成 捕集管から活性炭を 5mL のねじ口バイアル瓶に移し入れ、2mL の二硫化炭素及び内部標準液(Toluene-d8 100ng/μL) を 2 μL 加えて 120 分間振とうし抽出した．

GC/MS HP6890/HP5973

カラム J&W INNOWAX

0.32mm × 60m × 0.25 μm

結果及び考察

1. VOCについて

室内、屋外の気中濃度を Table1 に示す．空欄は定量下限未満である．Dibutylphtalate については操作 Blank の値が高かった．試料採取中や抽出中における汚染が考えられ一斉分析は困難であると思われる．116 物質中検

Table1. Concentration of indoor and outdoor

No.	Compound	Criteria (μg/m <sup>3</sup> )	indoor								outdoor								
			A (μg/m <sup>3</sup> )	B (μg/m <sup>3</sup> )	C (μg/m <sup>3</sup> )	D (μg/m <sup>3</sup> )	E (μg/m <sup>3</sup> )	F (μg/m <sup>3</sup> )	G (μg/m <sup>3</sup> )	H (μg/m <sup>3</sup> )	a (μg/m <sup>3</sup> )	b (μg/m <sup>3</sup> )	c (μg/m <sup>3</sup> )	d (μg/m <sup>3</sup> )	e (μg/m <sup>3</sup> )	f (μg/m <sup>3</sup> )	g (μg/m <sup>3</sup> )	h (μg/m <sup>3</sup> )	
1	Benzene																		
2	Toluene	290	35.4	85.3	13.8	34.2	20.7	18.6	31.8	13.0	4.97	13.0	30.6	6.16	7.02	6.71	14.0	12.8	
3	o-Xylenes	3300	6.22	1.06		67.6	6.25	6.46	17.4	3.52									
4	m-Xylene		2.64	47.4		48.6	12.4	4.64	17.7	2.62									
5	p-Xylene			17.4		28.1	4.03		8.88										
6	o-Dichlorobenzene			17.7		38.5	6.68		36.4	3.25									
7	1,2-Dichlorobenzene																		
8	1,2-Dichloroethane(CAT)																		
9	m-Dichlorobenzene					3.21													
10	1,2,4-Trichlorobenzene			4.25		14.2	3.78	3.89		9.85									
11	1,2,5-Trichlorobenzene					4.50													
12	1,2,3-Trichlorobenzene					3.62				3.29									
13	1,2,4,5-Tetrachlorobenzene																		
14	1-Methyl-2-propylbenzene																		
15	n-Butylbenzene																		
16	1,2-Diisopropylbenzene																		
17	1,4-Diisopropylbenzene																		
18	Diethylbenzene																		
19	m-Methylstyrene																		
20	o-m-Methylstyrene																		
21	o-p-Methylstyrene																		
22	o-Ethyltoluene																		
23	o-Toluene	320		6.94															
24	Hexylbenzene																		
25	4-Phenylcyclohexane																		
26	n-Heptane																		
27	o-Methyltoluene																		
28	p-Methyltoluene																		
29	n-Heptane																		
30	n-Octane																		
31	n-Nonane																		
32	o-Methyltoluene																		
33	p-Methyltoluene																		
34	o-Methyltoluene																		
35	1,4-Dimethylbenzene																		
36	n-Decane																		
37	n-Undecane																		
38	n-Dodecane																		
39	n-Tridecane																		
40	n-Tetradecane	330		2.55	1.84	2.47			4.82										
41	n-Pentadecane								1.95	1.76									
42	n-Hexadecane								2.32										
43	o-Methylstyrene								5.76	2.85	4.38	6.46							
44	p-Methylstyrene								4.82										
45	1-Octane																		
46	1-Nonane																		
47	1,4-Dimethylbenzene																		
48	1,2,4-Trimethylbenzene																		
49	Methylcyclohexane																		
50	Cyclohexane																		
51	1,4-Dimethylcyclohexane(CAT)								17.8										
52	o-1-Methyl-4-methylcyclohexane																		
53	p-m-1-Methyl-4-methylcyclohexane																		
54	Methylcyclohexane								3.63	3.27	4.24								
55	1-Cyclohexene																		
56	alpha-Phenol																		
57	beta-1-Cyclohexene																		
58	beta-Phenol																		
59	Loqiblene																		
60	alpha-Cedrene																		
61	Caryophyllene																		
62	Limonene																		
63	Camphor																		
64	Isosafrol																		

Table1 . continued

No.	Compound	Conc. (μg/m <sup>3</sup> )	indoor								outdoor											
			A	B	C	D	E	F	G	H	A	B	C	D	E	F	G	H				
65	1-Propanol		4.08		7.42																	
66	2-Propanol			2.52						3.82					2.70							
67	2-Methyl-2-propanol																					
68	2-Methyl-1-propanol		測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可					
69	1-Butanol			3.62		6.81				6.80	6.18											
70	2-Butanol																					
71	1-Pentanol																					
72	Cyclohexanol																					
73	1-Octanol																					
74	2-Octyl-1-thioal		6.62	6.22																		
75	Terpen																					
76	Terpenol		2.60	2.82		1.82				2.82				2.21	2.16		1.71					
77	Terpenal		6.51	4.62		5.22				6.80				10.8	3.51		4.81					
78	2,4-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT)																					
79	Isobutyl-tert-butyl ether																					
80	Ethanol		87.5	68.4		182		19.8	242	18.7	21.2				2.51		27.2		2.88	3.82		
81	Propylene glycol																					
82	Dimethylacetate		測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可		
83	Dimethylsuccinate																					
84	2-Methylbutane																					
85	2-Butyl propanol																					
86	2-Butyl propanol		3.68																			
87	2-Methyl-2-propanol																					
88	2-Butyl propanol							7.17									2.52					
89	2-Ethylhexyl ether																					
90	Acetone		22.2	53.2		12.8		56.6	59.1	76.4	29.8	81.9			1.20	2.82		2.82	2.68	4.82	5.21	
91	2-Methyl-2-butane																					
92	Methylacetate			5.78		2.42		10.4														
93	Diethylsuccinate		8.08	4.72																		
94	Acetylacetone																					
95	Dibenzyl ether		14.1	7.22		1.68		5.28	2.27	4.54	1.88			1.68	1.76		1.68		1.52	1.24	2.88	1.88
96	Carbon tetrachloride																					
97	1,2-Dichloroethane																					
98	Trichloroethane																					
99	Tetrachloroethylene								18.8													
100	1,1,1-Trichloroethane																					
101	1,4-Dichlorobenzene		248	8.50				8.87	9.87	5.67	2.29											
102	1,2-Dichlorobenzene																					
103	Chlorobenzene								0.92													
104	Chloroform																					
105	Methylacetate		7.04	27.8		5.18		9.72	5.70	21.4	4.71	2.82			2.82					2.84	2.08	
106	Diethylacetate		3.68	4.32				3.48	2.51	2.54	4.24											2.28
107	Diethylsuccinate																					
108	Diethylsuccinate																					
109	Diethylsuccinate																					
110	Propylacetate			6.84		3.78		8.21	4.87	5.18	2.11											4.42
111	Diethylsuccinate			6.84				10.8	8.27													
112	Propylsuccinate																					
113	2-Methylbutylsuccinate																					
114	2-Octyl propanol																					
115	2-Butyl propanol																					
116	Diethylsuccinate																					
117	Diethylsuccinate																					
118	Diethylsuccinate		2.40					2.79														
119	Diethylsuccinate																					
120	Diethylsuccinate																					
121	1,4-Toluene																					
122	2-Methyl-2-pyrrolidone																					
123	Caproic acid																					
124	Caproic acid																					
125	2-Pyrrolidone																					
126	THF (tetrahydrofuran)								0.85													

出されたものは室内で 51 物質、屋外で 16 物質であった。今回測定した 116 物質中、厚生労働省が指針値を定めているものは Toluene, Ethylbenzene, Xylene, Styrene, n-Tetradecane, 1,4-Dichlorobenzene であるが、そのうち 1,4-Dichlorobenzene が E 住宅において指針値である 240 μg/m<sup>3</sup>を超える 597 μg/m<sup>3</sup>検出された。これは衣類用防虫剤の使用によるものと思われる。

暖房熱源として灯油を利用している E, H 住宅は Aliphatic hydrocarbons, Cycloalkanes が比較的高濃度であった。

## 2. TVOCについて

TVOC は、厚生労働省が暫定指針値<sup>2)</sup>として 400 μg/m<sup>3</sup>を定めている。この暫定指針値は毒性学的知見に基づいているものではなく、達成可能な値として設定されたものであり、快適安全な室内空気質の状態を確保する上

での目安となるものである。そのため個別の VOC 指針値とは性質が異なり、含まれる物質のすべてに健康影響が懸念されるものではない。測定方法については、まずスクリーニングとして GC/FID で検出されるすべてのピークを Toluene 換算し、暫定指針値を超えた場合は GC/MS を使用し出来る限り個別物質の同定及び定量を行い、その他のピークは Toluene 換算値として求めることとなっている。今回、国立医薬品食品衛生研究所との共同研究にあたり、TVOC 暫定指針値の妥当性を検討する目的があったため、揮発性有機化合物 116 物質の一斉分析を行った。その結果を用い、ISO の TVOC の分類規定に基づき TVOC を算出した。結果を Table2, Fig.1 及び Fig.2 に示す。Acids は測定していないので計算に入れていない。今回測定した物質中 ISO の TVOC の規定に入っていないものは、Aliphatic hydrocarbons の 2,4-Dimethylpentane, 2,2,4-Trimethylpentane, Terpenes の Camphor, Menthol, Alcohols の Ethanol, Aldehydes の

Table2. Composition of TVOC

Categorie	Formaldehyde (μg/m³)	Indoor								Outdoor							
		A	B	C	D	E	F	G	H	A	B	C	D	E	F	G	H
1 Aromatic hydrocarbons	49.4	205	12.0	225	92.5	31.9	96.1	42.1	4.91	35.2	10.8	9.2	1.9	9.3	20.8	15.5	
2 Alkylchlorocarbons	0.8	18.8	1.95	10.9	95.0	27.0	0.1	59.0	0.05	5.41	4.08	1.4	2.95	0.05	4.23	0.08	
3 Cycloalkanes	0.00	0.00	0.00	0.00	27.4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
4 Terpenes	7.25	9.5	0.00	99.8	15.2	90.1	4.62	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
5 Alcohols	21.8	19.8	7.42	17.0	0.00	17.0	9.9	0.00	13.1	8.98	0.00	8.98	0.00	0.00	0.00	0.00	
6 Glycol/Glycol ethers	28.9	0.00	0.00	7.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.63	0.00	0.00	0.00	0.00	
7 Aldehydes	26	62	29	63	29	39	16	11	--	--	--	1.00	--	--	--	--	
8 Ketones	38.3	67.8	13.9	60.0	32.0	70.4	29.6	9.2	0.00	7.30	2.00	0.00	2.90	2.68	4.90	5.31	
9 Halocarbons	24.0	7.23	1.03	0.00	81.9	13.3	10.2	0.27	1.00	1.70	1.00	0.00	1.70	1.34	2.00	1.00	
10 Acids	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	
11 Esters	0.1	18.3	3.78	8.8	25.2	18.9	8.5	1.94	0.00	0.00	0.00	3.42	0.00	0.00	4.48	3.35	
12 Phthalates	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	
13 Chloro	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
TVOC	400	313	493	73.7	534	974	256	172	159	30.3	39.1	15.0	23.2	14.3	13.3	31.1	31.2

Formaldehyde, Crotonaldehyde, Isovaleraldehyde, Valeraldehyde, Tolualdehyde, Glutaraldehyde, 2,5-Dimethylbenzaldehyde, Ketones の Acrolein, Methacrolein, Halocarbons の 1,2-Dichloropropane, Chlorodibromomethane, Chloroform, Esters の Methylacetate の 18 物質であった。このうち, Ethanol は低い住宅で 21.3 μg/m³ 高い住宅で 243 μg/m³ (平均 105 μg/m³) であり, 住宅の中で比較的高濃度存在する物質であるといえる。また, 17 ~ 48 μg/m³ 存在した Formaldehyde (平均 35.6 μg/m³) も TVOC に含まれていない。

今回暫定指針値を超えたのは B,D,E 住宅であった。中古住宅である E 住宅は Aldehydes 及び Halocarbons である Tetrachloroethylene, 1,4-Dichlorobenzene が高く, TVOC で 974 μg/m³ に達した。Tetrachloroethylene はドライク

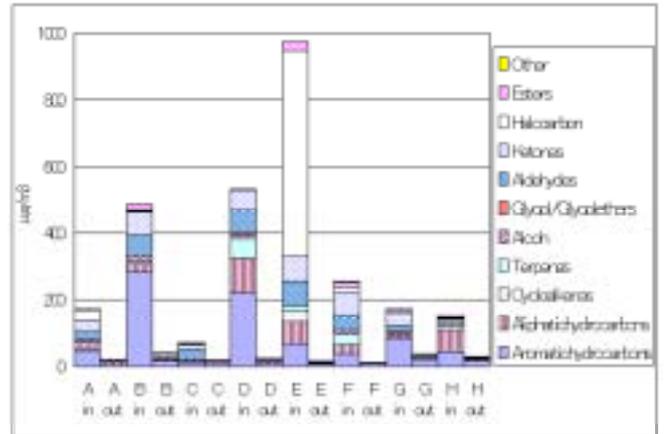


Fig1. TVOC of indoor and outdoor air

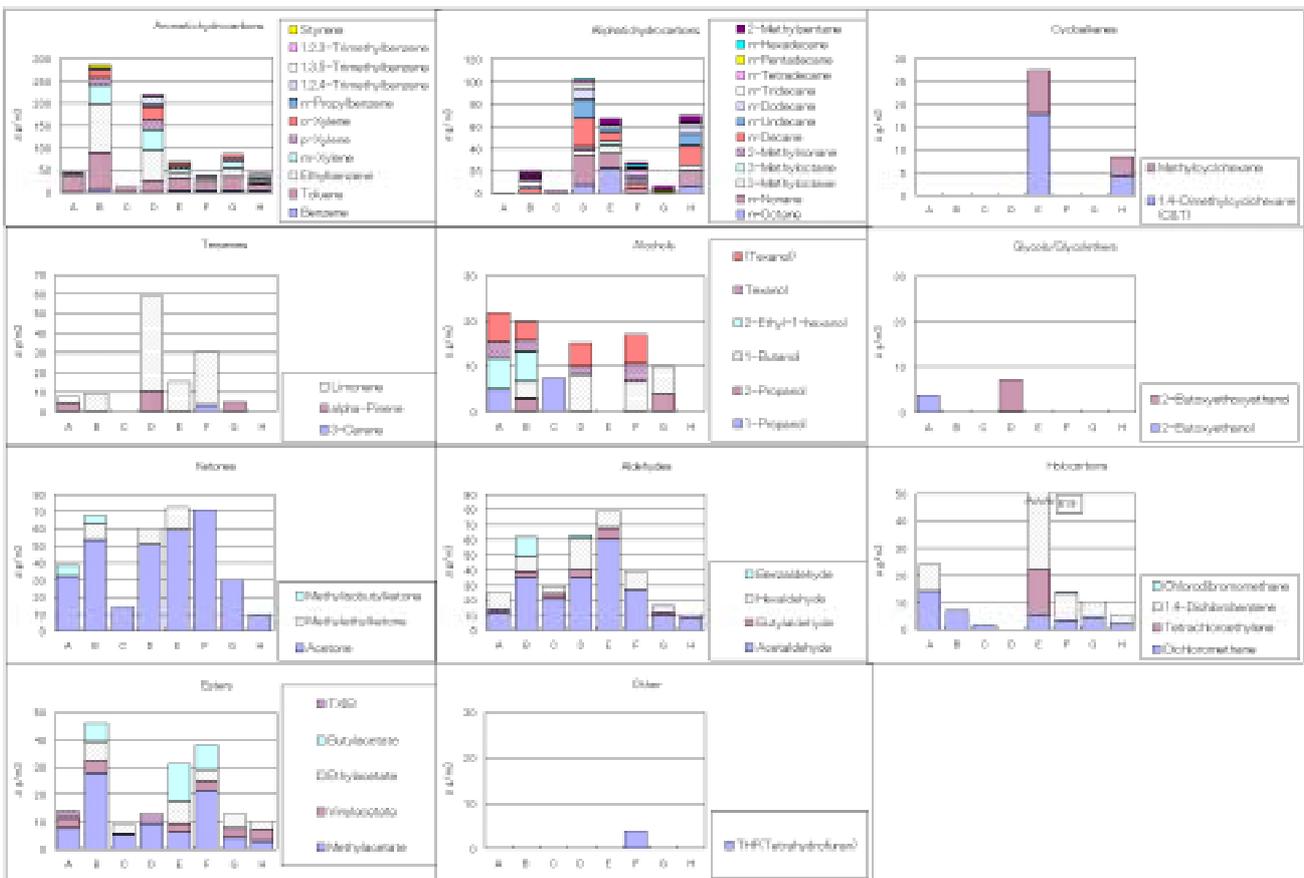


Fig2. Composition of TVOC of indoor air

リーニングで使用されたものが衣類中に残り揮散しているものと推察されるし、1,4-Dichlorobenzene は主に衣類の防虫剤として家庭内で使用されたものと推察され、前報でも報告しているように生活活動によって発生量が多くなったものと思われる。

新築住宅である B 住宅は Aromatic hydrocarbons である、Toluene、Ethylbenzene、Xylene が他の住宅より高く、単独では指針値以下であったが TVOC にすると  $489 \mu\text{g}/\text{m}^3$  で暫定指針値を超える結果となった。

同じく新築住宅である D 住宅は TVOC が  $531 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。その原因としては以下のことが推察される。D 住宅は柱と一階床に檜材を使用していた。一般的に集成材より材の方が VOC の放散が少ないが、檜は Terpenes の含有量が杉より高い。そのため、Terpenes が高くなったと思われる。また、Formaldehyde の放散を嫌い F1 規格の合板を壁紙及び塗装なしで使用していたが、天井とほとんどの壁を合板張りにしたため合板使用量が多くなった。そのため、Aromatic hydrocarbons 及び Aldehydes が高くなってしまったと思われる。また、Aliphatic hydrocarbons が 8 住宅中最も高く  $103 \mu\text{g}/\text{m}^3$  検出された。Aliphatic hydrocarbons は家具などからの放散により比較的高濃度になりやすいが、D 住宅は家具が少なく濃度が高かった原因は不明である。さらに、D 住宅は高气密住宅であったことが、TVOC が高濃度になった原因の一つと推察される。

また、C 住宅も新築住宅であるが個別 VOC 濃度も TVOC も低濃度であった。高温乾燥杉材を使用していること、高气密ではないこと、内装工事が気温の高い 6 月から 8 月であったことで一種の Bake 状態であったこと、窓が大きく風通しが大変良いこと、家具も新規に購入したものではないことなどの理由が考えられる。しかし、TVOC に含まれない Ethanol は E 住宅の  $243 \mu\text{g}/\text{m}^3$  に次いで  $193 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と高くその他の住宅の 2 倍以上検出された。

今回の調査で新築住宅は A 住宅から D 住宅であったが、TVOC 濃度は  $D > B > A > C$  と大差があった。使用建材、住まい方による差が考えられるが、今後も追跡調査を行い、より詳細な検討が必要と思われる。省エネルギーのためには高气密が望ましいが、快適安全な室内空気質を作るためには換気を良くし、合板やビニルクロスをあまり使わないことが望ましいと思われた。

今回、TVOC は GC/MS を使用し ISO の TVOC の規定に基づいて算出した。しかし、厚生労働省が示す GC/FID では抽出溶媒である二硫化炭素が大きな妨害ピークとなること、ISO の TVOC の分類規定には入っていないが、

高濃度存在することが多い Ethanol も TVOC として計算されること等の問題があると思われる。

## まとめ

VOC については、E 住宅で 1,4-Dichlorobenzene が指針値である  $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$  を超える  $597 \mu\text{g}/\text{m}^3$  検出された。これは防虫剤の使用によるものと思われる。

TVOC については、B 住宅が  $489 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、D 住宅が  $531 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、E 住宅が  $974 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と、暫定指針値  $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$  を超える結果となった。B 住宅は個別 VOC では指針値を超えなかったが、Aromatic hydrocarbons である、Toluene、Ethylbenzene、Xylene が他の住宅より高かったため TVOC 暫定指針値を超える結果となった。D 住宅は合板使用量が多かったこと、高气密であること等が影響したものと思われる。E 住宅は Aldehydes 及び Halocarbons である 1,4-Dichlorobenzene、Tetrachloroethylene が高く、生活活動により化学物質が増えたものと思われる。今回の調査結果から、省エネルギーのためには高气密が望ましいが、快適安全な室内空気質を作るためには換気を良くし、合板やビニルクロスをあまり使わないことが望ましいと思われた。さらに Tetrachloroethylene や 1,4-Dichlorobenzene はドライクリーニングや衣類の防虫剤によるものと推察され、快適な室内空気質のためには住人の努力も必要と思われた。

また、厚生労働省が示す TVOC 測定方法の GC/FID では抽出溶媒である二硫化炭素が大きな妨害ピークとなること、ISO の TVOC の規定には入っていないが、高濃度存在することが多い Ethanol も TVOC として計算されること等の問題があると思われる。

## (謝辞)

本調査にあたり、ご協力をいただいた住民の方々に感謝いたします。

## 文献

- 1) 国立医薬品食品衛生研究所：室内空气中総揮発性有機化合物 (TVOC) の定義の設定に関する研究及び実態調査手順書、2001
- 2) 厚生省：室内空气中化学物質の室内濃度指針値及び総揮発性有機化合物の室内濃度暫定目標値等について、2002.02 改正